

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derw WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013000268

WPI Acc No: 2000-172120/200016

XRAM Acc No: C00-053740

XRPX Acc No: N00-127946

Acidic earth metal, specifically tantalum or niobium, powder for use, e.g., in capacitor production is produced by two-stage reduction of the pentoxide using hydrogen as the first stage reducing agent for initial suboxide formation

Patent Assignee: STARCK GMBH & CO KG H C (STAR-N); STARCK INC H C (STAR-N)

Inventor: LANIN L L; RIECHERT K; SHEKHTER L N; THOMAS O; TRIPP T B;

VIEREGGE J; REICHERT K

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19831280	A1	20000120	DE 1031280	A	19980713	200016 B
CZ 200004112	A3	20010711	WO 99US9772	A	19990505	200147
			CZ 20004112	A	19990505	

Priority Applications (No Type Date): DE 1031280 A 19980713; US 9873488 A 19980506

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19831280	A1		7	C22B-005/12	
CZ 200004112	A3			B22F-001/00	Based on patent WO 200067936

Abstract (Basic): DE 19831280 A1

NOVELTY - Tantalum or niobium powder is produced from the pentoxide by reducing with hydrogen and then with a reducing metal, metal hydride or hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst.

DETAILED DESCRIPTION - An acidic earth metal (tantalum or niobium) powder production process comprises two-stage reduction of the corresponding pentoxide using a first stage reducing agent of hydrogen and a second stage reducing agent of a reducing metal, metal hydride or hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for niobium powder containing 2500-4500 ppm O/m<sup>2</sup> surface, up to 10000 ppm N, up to 150 ppm C and not more than 500 ppm metals (except tantalum).

Preferred Features: The second stage reducing agent is selected from Mg, Ca and their hydrides.

USE - Especially to produce niobium powder for use in the electronics industry, especially for capacitor production.

ADVANTAGE - The process allows production of high purity niobium powder with low oxygen content and a tolerable reducing metal content by initially reducing the pentoxide to the suboxide (NbO<sub>2</sub>) which has a denser crystal lattice for reduction of reducing metal mobility in the lattice and which provides a desirable sintered structure for capacitor purposes.

pp; 7 DwgNo 0/0

Title Terms: ACIDIC; EARTH; METAL; SPECIFIC; TANTALUM; NIOBIUM; POWDER; CAPACITOR; PRODUCE; PRODUCE; TWO; STAGE; REDUCE; HYDROGEN; FIRST; STAGE; REDUCE; AGENT; INITIAL; FORMATION

Derwent Class: L03; M22; M25; P53; V01; V04

International Patent Class (Main): B22F-001/00; C22B-005/12

International Patent Class (Additional): B22F-009/22; B22F-009/24;

C22B-034/24

File Segment: CPI; EPI; EngPI



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Off nl gungsschrift  
10 DE 198 31 280 A 1

51 Int. Cl. 7:  
C 22 B 5/12  
C 22 B 34/24  
B 22 F 9/24

21 Aktenzeichen: 198 31 280.6  
22 Anmeldetag: 13. 7. 1998  
43 Offenlegungstag: 20. 1. 2000

DE 198 31 280 A 1

71 Anmelder:  
H.C. Starck GmbH & Co. KG, 38642 Goslar, DE  
74 Vertreter:  
Drope, R., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 50767  
Köln  
72 Erfinder:  
Reichert, Karlheinz, Dipl.-Chem. Dr., 38304  
Wolfenbüttel, DE; Thomas, Oliver, 38667 Bad  
Harzburg, DE; Vieregge, Joachim, 38642 Goslar, DE

55 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE-AS 19 28 149  
DE-AS 11 96 376  
DE 42 14 722 A1  
DE 40 30 470 A1  
DE 40 19 305 A1  
DE 37 37 016 A1  
DE 34 45 730 A1  
CH 5 28 598  
GB 22 33 349 A  
GB 11 58 391  
US 54 42 978  
US 49 60 471  
US 47 22 756

HÄHN, Reinhard, RETELSDORF, Hans-Joachim:  
Herstellung von Rein-Niob. In: Erzmetall 37,  
1984, Nr.9, S.444-448;  
SCHULZE, Klaus K.: Preparation and  
Characterization  
of Ultra-High-Purity Niobium. In: Journal Of  
Metals, May 1981, S.33-41;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von Erdsäuremetallpulvern, insbesondere Niobpulvern

57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Erdsäuremetallpulver durch Reduktion des entsprechenden Pentoxides beschrieben, wobei die Reduktion zweistufig durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe als Reduktionsmittel Wasserstoff eingesetzt wird und in der zweiten Stufe als Reduktionsmittel reduzierende Metalle oder Metallhydride oder Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, und die Erdsäuremetallpulver von den entstehenden Metalloxiden bzw. Hydrierkatalysatoren abgetrennt werden. Es wird ein Niobpulver erhalten, das nach Sinterung bei 1100°C und Formierung bei 40 V eine spezifische Kondensatorkapazität von 80000 bis 250000 µFV/g und eine spezifische Reststromdichte von weniger als 2 nA/µFV ergibt.

DE 198 31 280 A 1

Erdsäuremetallpulver, insbesondere Tantalpulver sind wichtige Ausgangsstoffe der Elektronikindustrie, insbesondere für die Herstellung von Kondensatoren. So hatte nach Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 26, p. 80, 1993, der Verbrauch an Tantal für Kondensatoren bereits mehr als 50% der Weltproduktion an Tantal von ca. 1000 t/a erreicht, wogegen Niob im wesentlichen keinen Eingang in die Kondensatoranwendung gefunden hat, obwohl die Rohstoffbasis für Niob erheblich breiter ist als die für Tantal.

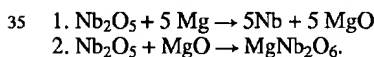
Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß mit dem auf Hellier und Martin (US-A 2,950,185) zurückgehenden Prozeß der Reduktion von Kaliumheptafluorotantalat mittels Natrium in einer Salzschmelze ein Verfahren zur Verfügung steht, sehr reine und feinteilige Tantalpulver zu erzeugen, die die vielfältigen Anforderungen der Kondensatorindustrie erfüllen. Der entsprechende Prozeß über Kaliumheptafluoroniobat steht für die Herstellung von hochreinen Niobpulvern nicht zur Verfügung, einerseits wegen der schweren Fällbarkeit und der Aggressivität der entsprechenden Heptafluoroniobatsalze, andererseits fällt das daraus reduzierte Niob sehr unrein an. Demgemäß hat Niob nur in untergeordneten Umfang Eingang in die Kondensatorindustrie gefunden, überwiegend in Bereichen mit geringeren Qualitätsanforderungen. Niobkondensatoren des Standes der Technik zeigen ferner eine auf unzureichende Reinheit zurückzuführende Kristallisationsneigung des isolierenden Oxidfilms, die eine begrenzte Langzeitstabilität bedingt.

Alternative Herstellungsverfahren für die Metallpulver gehen von den Pentachloriden oder Pentoxiden aus, die mit reduzierenden Alkali- und/oder Erdalkalimetallen, insbesondere Magnesium, thermisch umgesetzt werden (Hurd, US-A 4,687,632). Beispielsweise beschreiben Dennis und Adamson, U. K. A. E. A. Techn. Note Nr. 92 (154), zitiert in: Miller, Tantalum and Niobium, Miller, Tantalum and Niobium, London 1959, p. 188 einen Prozeß, bei dem Niobpentoxid in eine Magnesiumschmelze eingeleitet wird. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen wird das Niobmetall-Pulver durch Waschen mit Salzsäure gewonnen. Derartig hergestellte Niobmetall-Pulver weisen hohe Magnesium- und Sauerstoffgehalte auf, die die Pulver für hochqualitative Kondensator-Anwendungen ungeeignet machen.

Insbesondere wird die für Kondensatoranwendungen erforderliche Agglomeratstruktur ohne zusätzliche Temperaturbehandlungen nicht erhalten.

Die direkte Reduktion von Niobpentoxid mit Wasserstoff erfordert Temperaturen von oberhalb 2 500°C (Miller, Tantalum and Niobium, London 1959, p.188. Die gemeinsame Reduktion von Niobpentoxid und Nickeloxid im Wasserstoffstrom mit anschließender Entfernung des Nickels als Nickelcarbonyl gelingt bei niedriger Temperatur, jedoch weisen auch derartige Niobmetall-Pulver hohe Restgehalte an Nickel auf.

Die vorliegende Erfindung geht von dem bekannten Verfahren der Reduktion von Niobpentoxid mit reduzierenden Alkali- und/oder Erdalkalimetallen aus. Dabei entstehen Niobmetallpulver mit hohen Sauerstoff und Reduktionsmetallgehalten, die nicht mehr ausgewaschen werden können. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um in dem Niobmetall gelöste Niobate handelt, die nach folgender Reaktion entstehen:



Das Niobat, das gegebenenfalls in Form von Clustern in dem Niobmetall vorhanden ist, widersteht dem reduzierenden Angriff des reduzierenden Metalls und läßt sich auch durch Waschen mit Säure aus dem Niobmetall nur unzureichend entfernen.

Es wurde nun gefunden, daß sehr reine, sauerstoffarme und lediglich für Kondensatoranwendungen tolerierbare Mengen an reduzierendem Metall enthaltende Niobmetall-Pulver erhalten werden, wenn das Niobpentoxid mittels Wasserstoff zum Niobsuboxid reduziert wird, bevor das Suboxid mittels reduzierend wirkender Metalle zum Niobmetall reduziert wird. Dies schien zunächst deswegen überraschend, weil das Niobsuboxid ( $\text{NbO}_2$ ) lediglich 20% weniger Sauerstoff aufweist, als das Niobpentoxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Der zunächst überraschende Effekt wird darauf zurückgeführt, daß das Suboxid ein wesentlich dichteres Kristallgitter bildet, als das Pentoxid. Die Dichte von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  beträgt 4,47 g/cm<sup>3</sup>, die von  $\text{NbO}_2$  dagegen 7,28 g/cm<sup>3</sup>, d. h. durch Entzug von lediglich 20% des Sauerstoffs wird die Dichte auf das 1,6-fache gesteigert. Unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Atomgewichtes von Niob und Sauerstoff ist mit der Reduktion von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zum  $\text{NbO}_2$  eine Volumenreduktion um 42% verbunden. Der erfindungsgemäße Effekt scheint demgemäß dadurch erklärbar, daß das Magnesium bei Reduktion des Pentoxides relativ leicht in das Gitter eindringen kann und dort eine hohe Beweglichkeit besitzt, während die Beweglichkeit des Magnesiums in dem Suboxidgitter erheblich reduziert ist. Demgemäß bleibt das Magnesium bei der Reduktion des Suboxides im wesentlichen auf der Oberfläche und steht für den Angriff der Waschsäuren zur Verfügung.

Ferner wird durch die Reduktion des Pentoxides mit Wasserstoff ein Suboxid erhalten, das bereits zu Agglomeraten mit stabilen Sinterbrücken versintert ist, die die für den Einsatz als Kondensatormaterial günstige Struktur aufweisen.

Obwohl die Untersuchung zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung am Beispiel des Niob durchgeführt wurden, wird angenommen, daß die Herstellung von Tantalpulver in analoger Weise durchgeführt werden kann.

Obwohl die Untersuchung zur vorliegenden Erfindung mit Magnesium als Reduktionsmittel für die Reduktion des Suboxides durchgeführt wurden, wird angenommen, daß als Reduktionsmittel für das Suboxid auch andere Erdalkalimetalle, insbesondere Kalzium und deren Hydride, insbesondere Kalziumhydrid eingesetzt werden können.

Ferner wird angenommen, daß die Reduktion der Suboxide auch mittels Wasserstoff bei Temperaturen von 1100 bis 1300°C durchgeführt werden kann, wenn die Reduktion in Gegenwart katalytisch wirksamer Substanzen durchgeführt wird. Wesentlich ist lediglich, daß während der Reduktion des Pentoxides zum Suboxid mittels Wasserstoff die Gegenwart von Fremdstoffen, die in das Suboxid eindiffundieren und die Ausbildung stabiler Sinterbrücken stören, ausgeschlossen ist. Beispielsweise könnte die Reduktion vom Suboxid zum Metall analog zur Lehre der US-Patentschrift 2,761,776 durchgeführt werden, indem das Suboxid mit reduzierbaren Nickelverbindungen vermischt wird, und nach Beendigung der Reduktion das Nickel entfernt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Erdsäuremetallpulver durch

Reduktion der entsprechenden Pentoxide, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reduktion zweistufig durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe als Reduktionsmittel Wasserstoff eingesetzt wird und in der zweiten Stufe als Reduktionsmittel reduzierende Metalle oder Metallhydride oder Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden und die erzeugten Erdsäuremetallpulver von den entstehenden Metalloxiden bzw. Hydrierkatalysatoren abgetrennt werden.

Als Erdsäuremetalle werden Tantal und Niob bezeichnet. Vorzugsweise werden die Pentoxide in Form von feinteiligen Pulvern eingesetzt. Die Primärkorngröße der Pentoxid-Pulver soll etwa dem 2 bis 3-fachen gewünschten Primärkorngröße der zu erzeugenden Metallpulver entsprechen. Vorzugsweise bestehen die Pentoxid-Teilchen aus fließfähigen Agglomeraten mit mittleren Teilchengrößen von 20 bis 1000 µm, vorzugsweise von 50 bis 300 µm.

Die Reduktion zum Suboxid kann im bewegten oder unbewegten Bett, wie Drehrohr, Etagenofen, Wirbelbett, oder im Durchschubofen erfolgen. Wird ein unbewegtes Bett eingesetzt, soll die Bettiefe 5 bis 15 cm nicht übersteigen, damit das reduzierende Gas das Bett durchdringen kann. Größere Bettiefen sind möglich, wenn eine von unten von dem Gas durchströmte Schüttung eingesetzt wird. Die Temperatur während der Reduktion mit Wasserstoff in der ersten Stufe, kann vorteilhaft zwischen 1.000 und 1.500°C gewählt werden. Niedrige Temperaturen verlangen längere Reduktionszeiten. Durch die Wahl der Reduktionstemperatur und Reduktionszeit kann ferner der Versinterungsgrad der zu erzeugenden Metallpulver vorwählbar eingestellt werden. Die Reaktoren sind vorzugsweise mit Molybdänblech oder einer durch H<sub>2</sub> nicht reduzierbaren Keramik ausgekleidet, um eine Kontamination zu vermeiden.

Reduktionszeit und Reduktionstemperatur sind ferner so zu wählen, daß mindestens 20% des Sauerstoffs aus dem Pentoxid entfernt werden. Höhere Reduktionsgrade sind nicht schädlich. Doch gelingt es regelmäßig nicht, innerhalb absehbarer Zeiten und bei tolerierbaren Temperaturen mehr als 60% des Sauerstoffs zu reduzieren. Nach Erreichen eines Reduktionsgrades von 20%, d. h. nach Vorliegen des Suboxides NbO<sub>2</sub> bzw. TaO/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird das Reduktionsprodukt vorzugsweise noch einige Zeit, vorzugsweise ca. 60 bis 360 Minuten bei einer Temperatur von oberhalb 1000°C gehalten (getempert), damit sich die neue, dichte Kristallstruktur ausbilden und stabilisieren kann. Da die Reduktionsgeschwindigkeit mit dem Reduktionsgrad sehr stark abnimmt, ist es ausreichend, das Suboxid bei Reduktionstemperatur unter Wasserstoff gegebenenfalls bei leichter Temperaturabsenkung, zu tempem. Typischerweise sind im Temperaturbereich von 1100 bis 1500°C Reduktions- und Temperzeiten von 2 bis 6 Stunden ausreichend. Die Reduktion mit Wasserstoff hat ferner den Vorteil, daß für Kondensatoranwendungen kritische Verunreinigungen wie F, Cl und C auf bis zu unter 2 ppm abgesenkt werden.

Anschließend wird das Suboxid im Reduktionsaggregat auf Raumtemperatur (< 100°C) abgekühlt, das Suboxidpulver mit feinteiligen Pulvern der reduzierenden Metalle bzw. Metallhydride oder dem Hydrierkatalysator bzw. dessen Vorläuferverbindung (die unter Wasserstoff zum Hydrierkatalysator reduziert wird) vermischt und die Mischung unter Inertgas bzw. Wasserstoff auf die Reduktionstemperatur der zweiten Stufe erhitzt. Die reduzierenden Metalle oder Metallhydride werden vorzugsweise in stöchiometrischer Menge bezogen auf den Restsauerstoff des Erdsäuremetallsuboxids, besonders bevorzugt leicht überstöchiometrisch, eingesetzt.

Die Temperatur während der Reduktion in der zweiten Stufe kann vorteilhaft zwischen 900 und 1200°C gewählt werden. Im Falle der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren wird bevorzugt eine Temperatur im oberen Bereich des genannten Temperaturbereichs gewählt.

Als Reaktoren können die für die erste Reduktionsstufe genannten Reaktoren eingesetzt werden.

Eine besondere bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, in der ersten Stufe ein bewegtes Bett einzusetzen und die zweite Stufe ohne Zwischenabkühlung in dem selben Reaktor unter Einleitung der reduzierenden Metalle oder Metallhydride bzw. des Hydrierkatalysators oder dessen Vorstufe durchzuführen. Wird Magnesium als reduzierendes Metall eingesetzt, erfolgt die Einleitung des Magnesiums vorzugsweise als Magnesiumdampf, da auf diese Weise eine leichte Kontrolle der Umsetzung zum Metallpulver ermöglicht wird.

Als Hydrierkatalysatoren sind prinzipiell alle Katalysatoren geeignet, die in der Lage sind, atomaren Wasserstoff bereitzustellen. Unter Berücksichtigung des Erfordernisses der späteren Abtrennung des Katalysators von dem Erdsäuremetall werden bevorzugt weniger edle Metalle als Hydrierkatalysatoren eingesetzt, insbesondere Nickel. Bevorzugt kann ein Nickelhydroxid mit einer BET-Oberfläche von oberhalb 50 m<sup>2</sup>/g als Vorläuferverbindung für den Hydrierkatalysator eingesetzt werden. Das Nickelhydroxid wird dann bei Reduktionstemperatur durch den Wasserstoff zum Nickelkatalysator reduziert.

Nach Beendigung der Reduktion zum Erdsäuremetall wird das Metall abgekühlt, sofern die zweite Reduktionsstufe unter Wasserstoff durchgeführt wurde, der Wasserstoff durch Intergas ersetzt, und anschließend das Intergas mit allmählich steigendem Sauerstoffgehalt zur Desaktivierung des Metallpulvers durch den Reaktor geleitet. Die Oxide der reduzierenden Metalle werden in an sich bekannter Weise durch Waschung mit Säuren entfernt.

Gegenstand der Erfindung ist auch das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Niobpulver, das Sauerstoff in Mengen von 2500 bis 4500 ppm/m<sup>2</sup> Oberfläche aufweist und im übrigen sauerstoffarm ist, bis zu 10.000 ppm Stickstoff, bis zu 150 ppm Kohlenstoff und ohne Berücksichtigung eines gegebenenfalls vorhandenen Tantalgehaltes weitere Metallgehalte von maximal 350 ppm aufweist, wobei der Metallgehalt überwiegend das in der zweiten Reduktionsstufe eingesetzte reduzierende Metall bzw. das Hydrierkatalysatormetall ist. Die weiteren Metallgehalte sind in der Summe mit nicht mehr als 100 ppm vorhanden. Der Gehalt an F, Cl, S beträgt zusammen weniger als 10 ppm.

Die erfindungsgemäßen Niobpulver können bis zu 50 Gew.-% Tantal enthalten, wenn entsprechende Mischoxide (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Niobpulver werden in Form von agglomerierten Primärteilchen einer Primärteilchengröße von 100 bis 1000 nm erhalten, wobei die Agglomerate eine Teilchengrößenverteilung nach Mastersizer (ASTM-B-822) von D10 = 3 bis 7 µm, D50 = 130 bis 180 µm und D90 = 280 bis 350 µm aufweisen. Die erfindungsgemäßen Pulver weisen hervorragende Fließeigenschaften und Preßfestigkeiten, die ihre Verarbeitbarkeit zu Kondensatoren bestimmen, auf. Die Agglomerate sind durch stabile Sinterbrücken, die nach Verarbeitung zu Kondensatoren günstige Porosität gewährleisten, gekennzeichnet.

Aus dem erfindungsgemäß bevorzugten Niobpulvern sind unmittelbar nach der Desaktivierung und Sieben durch ein

Sieb der Maschenweite 400 µm Kondensatoren herstellbar, die nach Sinterung bei 1100°C und Formierung bei 40 V eine spezifische Kondensatorkapazität von 80.000 bis 250.000 µFV/g (gemessen in Phosphorsäure) und eine spezifische Reststromdichte von weniger als 2 nA/p.FV aufweisen. Nach Sinterung bei 1150°C und Formierung bei 40 V beträgt die spezifische Kondensatorkapazität 40 000 bis 150 000 µFV/g mit einer spezifischen Reststromdichte von weniger als 1 nA/µFV. Nach Sinterung bei 1250°C und Formierung bei 40 V werden Kondensatoren erhalten mit einer spezifischen Kondensatorkapazität (gemessen in Phosphorsäure) von 30 000 bis 80 000 µFV/g mit einer spezifischen Reststromdichte von weniger als 1 nA/µFV.

Bevorzugte erfindungsgemäße Niobpulver weisen eine spezifische Oberfläche von 2 bis 10 m<sup>2</sup>/g nach BET auf. Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

#### Beispiele

##### Beispiel 1

- a) Es wurde ein Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einer nach FSSS bestimmten Teilchengröße von 1,7 µm mit folgenden Verunreinigungsgehalten eingesetzt:

Summe (Na, K, Ca, Mg)	11 ppm
Summe (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W, Zn, Zr)	19 ppm
Ta	8 ppm
Si	7 ppm
C	<1 ppm
Cl	<3 ppm
F	5 ppm
S	<1 ppm

Das Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde in einem Molybden-Schiffchen im Durchschubofen, unter langsam strömender Wasserstoffatmosphäre innerhalb von 3,5 Stunden gehalten durch die heiße Zone des Ofens gefahren.

- Das erhaltene Suboxid hatte die Zusammensetzung NbO<sub>2</sub>.

b) Das Produkt wurde auf einen feinmaschigen Rost gegeben, unter dem ein Tiegel angeordnet war, der Magnesium in 1,1-fach stöchiometrischer Menge bezogen auf den Sauerstoffgehalt des Suboxids enthielt.

- Die Anordnung aus Rost und Tiegel wurde unter Argon-Schutzgas 6 Stunden lang bei 1000°C behandelt. Dabei verdampfte das Magnesium und reagiert mit dem darüberliegenden Suboxid. Anschließend wurde der Ofen abgekühlt (< 100°C) und zur Passivierung der Metallpulveroberfläche allmählich Luft zugeführt.

Das Produkt wurde mit Schwefelsäure so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Magnesium mehr nachweisbar war und danach mit VE-Wasser neutralgewaschen und getrocknet.

Die Analyse des Niob-Pulvers ergab einen Gehalt an

- O von 20.000 ppm (3300 ppm/m<sup>2</sup>)  
Mg von 200 ppm  
Fe von 8 ppm  
Cr von 13 ppm  
Ni von 3 ppm  
Ta von 110 ppm  
C von 19 ppm  
N von 4150 ppm

Die Teilchengrößenbestimmung nach Mastersizer ergab

- D10 4,27 µm  
D50 160,90 µm  
D90 318,33 µm

- Die Primärkorngöße wurde visuell zu ca. 500 nm bestimmt. Die Schüttdichte nach Scott betrug 15,5 g/inch<sup>3</sup>. Die spezifische Oberfläche nach BET 6,08 m<sup>2</sup>/g. Die als Hall Flow bestimmte Fließfähigkeit betrug 38 s.

- c) Aus dem Niobpulver wurden Anoden mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 5,66 mm und einer Anodenmasse von 0,14 g mit einer Preßdichte von 3,5 g/cm<sup>3</sup> auf einem Niobdraht durch Sintern bei den in Tabelle 1 angegebenen Zeiten und Temperaturen hergestellt.

- Die Preßfestigkeit der Anode gemessen nach Chatillon betrug 6,37 kg. Die Anoden wurden bei 80°C in einem Elektrolyten mit 0,1 Vol % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei einer Stromdichte von 100/150 mA bei der in Tabelle 1 angegebenen Spannung formiert und die Kondensatorkenndaten bestimmt, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1

Probe	Sinter-Temp. / Zeit °C min.	Sinter-Dichte g/cm <sup>3</sup>	Drahtzieh- festigkeit N	Formier- spannung V	Kapazität µFV/g	Reststrom nA/µFV
a	1250/20	5,1		16	41.126	0,47
b		5		40	41.725	0,7
c		5		70	23.721	2,13
d	1150/20	3,9	35,6	16	111.792	0,77
e		4	35,6	40	147.292	0,43
f	100/20	3,75	36,6	16	194.087	0,4
g		3,7	36,1	40	194.469	0,36

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß die Temperatur in der ersten Reduktionsstufe 1300°C betrug. Das Metallpulver hatte folgende Eigenschaften:

Mastersizer  
D10 69,67  $\mu\text{m}$   
D50 183,57  $\mu\text{m}$   
D90 294,5  $\mu\text{m}$

Primärkorngröße (visuell) 300–400 nm  
spez. Oberfläche BET 5  $\text{m}^2/\text{g}$   
frei fließend.

Die Preßfestigkeit war extrem hoch:  
13 kg bei einer Preßdichte von 3,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , und  
8 kg bei einer Preßdichte von 3  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Nach Sinterung bei 1100°C während 20 Minuten (Preßdichte 3  $\text{g}/\text{m}^3$ ) wurde nach Formierung bei 40 V eine Kapazität von 222.498  $\mu\text{FV}/\text{g}$  und ein Reststrom von 0,19  $\text{nA}/\mu\text{FV}$  gemessen.

### Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt den Einfluß der Reduktionstemperatur in der ersten Stufe auf die Eigenschaften des Niob-Pulvers:

Drei Chargen Niobpentoxid werden unter sonst gleichen Bedingungen 4 Stunden lang unter Wasserstoff bei 1100°C, 1300°C bzw. 1500°C behandelt.

Anschließend wird mit Mg-Dampf (6 h, 1000°C) zum Niob-Metall reduziert. Dabei gebildetes MgO und überschüssiges Mg werden mit Schwefelsäure ausgewaschen. Es ergeben sich folgende Pulvereigenschaften:

Reduktionstemperatur	1100°C	1300°C	1500°C
Suboxid:			
BET $\text{m}^2/\text{g}$ <sup>1)</sup>	1,03	0,49	0,16
Hall Flow <sup>2)</sup>	nicht fließend	25 g in 48 sec.	25 g in 20 sec.
Niobmetall:			
BET $\text{m}^2/\text{g}$	9,93	7,8	5,23
FSSS $\mu\text{m}^3$ <sup>3)</sup>	0,6	0,7	6,8
Hall Flow	nicht fließend	25 g in 85 sec.	25 g in 19 sec.
SD $\text{g}/\text{inch}^4$ <sup>4)</sup>	16,8	16,5	16,8
Mg ppm	240	144	210
0 ppm	40.000	28.100	16.600

- 1) spezifische Oberfläche nach BET
- 2) Fließfähigkeit
- 3) Teilchengröße nach Fisher Sub Sieve Sizer
- 4) Schüttdichte

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Erdsäuremetallpulver durch Reduktion des entsprechenden Pentoxides, **dadurch gekennzeichnet** ist, daß die Reduktion zweistufig durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe als Reduktionsmittel Wasserstoff eingesetzt wird und in der zweiten Stufe als Reduktionsmittel reduzierende Metalle oder Metallhydride



oder Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, und die Erdsäuremetallpulver von den entstehenden Metalloxiden bzw. Hydrierkatalysatoren abgetrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion in der ersten Stufe zumindest soweit geführt wird, bis das Feststoffvolumen um 35 bis 50% reduziert ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion in der ersten Stufe bis zum  $\text{MeO}_x$ , wobei Me Ta oder Nb bedeutet und x einen Wert von 1 bis 2 annimmt, geführt wird. 5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsprodukt aus der ersten Stufe noch 60 bis 360 Minuten etwa bei Reduktionstemperatur gehalten wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe Mg, Ca und/oder deren Hydride als Reduktionsmittel eingesetzt werden. 10

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionsmittel als Dampf eingesetzt werden.

7. Niobpulver enthaltend Sauerstoff in Mengen von 2500–4500 ppm/m<sup>2</sup> Oberfläche, Stickstoff bis 10.000 ppm, Kohlenstoff bis 150 ppm und

Metallgehalte (ohne Berücksichtigung von Tantal) von maximal 500 ppm.

8. Niobpulver nach Anspruch 7 in Form von agglomerierten Primärteilchen einer Teilchengröße von 100 bis 1000 nm, wobei die Agglomerate eine Teilchengröße  $D_{10} = 3$  bis 80 µm,  $D_{50} = 70$  bis 250 µm und  $D_{90} = 230$  bis 400 µm nach Mastersizer aufweisen. 15

9. Niobpulver nach einem der Ansprüche 7 bis 8, das nach Sinterung bei 1100°C und Formierung bei 40 V eine spezifische Kondensatorkapazität von 80.000 bis 250.000 µFV/g und eine spezifische Reststromdichte von weniger als 2 nA/µFV aufweisen. 20

10. Niobpulver nach einem der Ansprüche 7 bis 8, das nach Sinterung bei 1250°C und Formierung bei 40 V eine spezifische Kondensatorkapazität von 30.000 bis 80.000 µFV/g und eine spezifische Reststromdichte von weniger als 1 nA/µFV aufweisen.

25

30

35

40

45

50

55

60

65